

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410140

研究課題名(和文) イオン液体型二次元超分子の創製と固体電解質としての評価

研究課題名(英文) Synthesis of ionic liquid-type two dimensional supramolecules and their evaluation as solid electrolytes

研究代表者

藤田 正博 (FUJITA, Masahiro)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：50433793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：両末端にアミノ基を有するオリゴエーテル誘導体存在下において、フェニルジボロン酸の脱水縮合を行い、ボロキシンを架橋点とする超分子電解質を合成した。リチウム塩を複合化し、基礎物性および電気化学的特性を評価した。得られた超分子電解質は成形性に優れ、透明なフィルム状に加工できた。リチウムイオン伝導体として機能することを明らかにし、新規高分子固体電解質を開発することができた。

研究成果の概要(英文)：We prepared supramolecular electrolytes composed of boroxine compounds synthesized by dehydration condensation of 1,4-benzenediboronic acid in the presence of oligo-ether electrolytes with diamines on the chain ends. Lithium salts were mixed with the supramolecular electrolytes, and basic and electrochemical properties of complexes were evaluated. Supramolecular complexes were superior to formability and were obtained as transparent films. We confirmed that supramolecular electrolytes act as lithium-ion conductors. New solid polymer electrolytes were developed.

研究分野：導電性高分子

キーワード：高分子電解質 イオン液体 双性イオン リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

室温で液状の塩であるイオン液体が新規イオン伝導性マトリックスとして注目を集めている。イオン液体のイオン伝導度は、室温において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える実用的な値であることから、リチウムイオン電池 (LIB) 用の電解質材料への展開が計られている。しかし、イオン液体を電解質材料として応用する場合、溶媒として用いるイオン液体自身もイオンであるため電位勾配に沿って移動してしまい、リチウムイオンだけを選択的に運ぶことはできない。一般的なイオン液体中のリチウムイオン輸率は 0.2 以下 (理想は 1.0) である。イオン伝導度とリチウムイオン輸率を同時に向上させることは依然難しく、分子デザインにブレークスルーが必要な段階に来ている。

ポロキシン化合物に着目した。ポロン酸の脱水縮合反応により形成されるポロキシンリングは、アニオン受容体として機能するためリチウムイオン輸率の向上に寄与すること、フェニルジポロン酸の脱水縮合を行うとポロキシンからなる二次元化合物である共有結合性有機骨格構造 (COF) が得られることが報告されている。本研究では、ポロキシンの電子受容性を利用し、イオン伝導性ジアミン誘導体を配位させることで、高性能リチウムイオン伝導体の開発を推進できると考えた。

2. 研究の目的

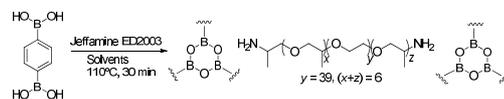
本研究の目的は、従来の材料では成し得なかった選択的イオン輸送と高イオン伝導性を両立する全く新しい二次元超分子電解質を開発することである。以下の三つの課題に取り組み、高性能リチウムイオン伝導体を創製する。

- (1) イオン液体と二次元高分子の分子設計指針の確立
- (2) 二次元超分子電解質の化学構造とナノ相分離構造の相関解明
- (3) リチウムイオン伝導性二次元超分子電解質の開発

3. 研究の方法

(1) 1,4-ベンゼンジポロン酸 (BDBA) 及び両末端にジアミンを有するオリゴエーテル誘導体 (Jeffamine® ED-2003) を 3:1 の物質質量比で混合し、 135°C にて所定時間加熱撹拌を行った。ポロン酸の脱水縮合反応によりポロキシンを形成させ、ポロキシンのホウ素にアミンが配位した BJ を合成した (式 1)。得られたゲル状化合物を脱水アセトンを用いて洗浄し、残存する BDBA を除去した。 60°C にて 24 時間減圧乾燥を行い、白色固体を得た。

BJ の同定は、Raman 分光分析、FT-IR、XPS 及び XRD 測定にて行った。熱重量測定 (TG) から得られた炭化残渣率より、ポロキシンとアミンの配位数を算出した。試料の形態を SEM にて観察した。



式 1 ポロン酸誘導体の縮合反応

(2) BJ を 15 MPa にて 10 分間、その後 30 MPa にて 10 分間プレス成形したマトリックス (図 1) にリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) アミド (LiTFSA) を所定量混合し、超分子電解質を作製した。熱分析及びインピーダンス測定を行った。作用電極にニッケル (Ni)、参照電極及び対極に金属リチウム (Li) を用いて、CV 測定を行った。



図 1 フィルム状に成形した BJ

4. 研究成果

図 2 に TG 測定の結果を示す。BDBA の TG 曲線は 2 段階の重量減少を示し、第一重量減少温度及び第二重量減少温度は 207°C 及び 559°C であった。BJ と ED-2003 の重量減少開始温度はそれぞれ 309°C 及び 304°C であった。BJ は 300°C 以上の熱分解温度を示したことから、電解質材料として十分な耐熱性を有することがわかった。

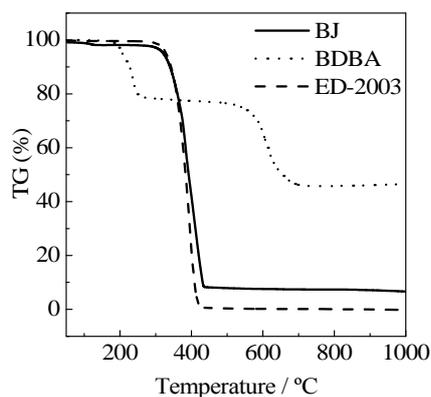


図 2 モノマーおよび BJ の TG 曲線

BDBA と BJ の 1000°C における炭化残渣率は 45.9 及び 8.3 wt% であった。ED-2003 の炭化残渣率は 0% であり、BJ の炭化残渣率から BDBA と ED-2003 の化学量論比を算出したところ約

3:1 であった。BDDBA 分子の脱水縮合からポロキシニユニットが 2/3 ユニット生成することから、ED-2003 と COF 中のポロキシニは 2:1 で配位しており、アミンとポロキシニが相補的に配位していることが示唆された。

BJ の Raman 測定の結果、BDDBA に由来する 770 cm^{-1} の Raman シフトが消失した。ポロキシニリングに由来する Raman シフトが 804 及び 854 cm^{-1} に観測された。FT-IR 測定の結果、B-O 伸縮振動に起因する吸収バンドが 1347 cm^{-1} に、ポロキシニリングに由来する吸収バンドが 1375 cm^{-1} に観測された。 3470 cm^{-1} 付近にブロードかつ中程度の強度を示すピークが観測された。ED-2003 では 3370 cm^{-1} 付近に強度の弱い N-H 伸縮振動が観測されたことより、BJ においてアミンとポロキシニが相互作用していることが示唆された。

図 3 に B(1s) 及び O(1s) の XPS 測定の結果を示す。BDDBA と BJ を比較すると、B(1s) 及び O(1s) それぞれにおいて、低エネルギー側へのピークシフトが観測された。これらは COF 形成時にも確認されており、ポロキシニへと環化することでポロン酸よりも結合エネルギーが低下することに由来する。ピークフィッティングの結果、B(1s) において B-C、B-N、B-O 結合に由来する 3 種のピークが存在すること、O(1s) において O-B 及び O-C 結合に由来する 2 種のピークが存在することがわかった。ポロキシニの形成及びアミンの配位により、化学構造が安定化していることが示唆された。

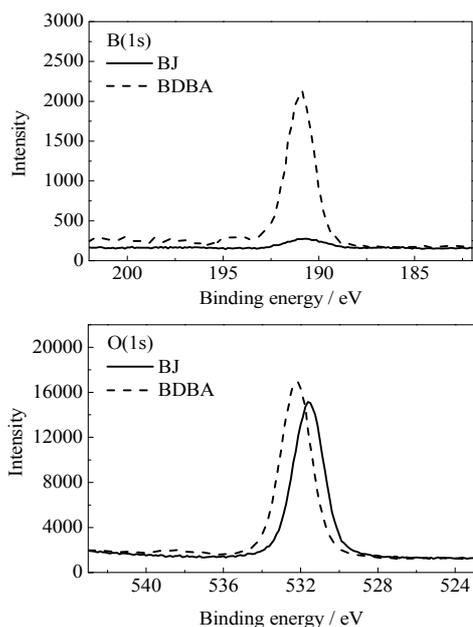


図 3 BDDBA 及び BJ の XPS スペクトル

図 4 に BJ 及び COF の SEM 画像を示す。COF の場合、粒子状の凝集が観察された。一方、BJ はアモルファスな形態であった。BJ の粉末 X 線回折測定の結果、明瞭な回折ピークは観測されず、ハローのみが観測された。DSC

測定の結果、BJ はガラス転移温度 (-47) のみ示した。これらの結果は SEM 観察の結果と一致する。

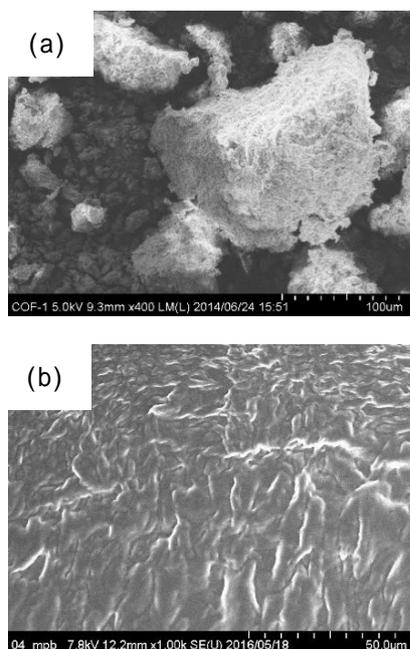


図 4 COF (a) 及び BJ (b) の SEM 画像

図 5 に BJ/LiTFSa 複合体のイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。イオン伝導度の温度依存性は上に凸の曲線となり、Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 型の曲線を示した。超分子電解質中のイオン伝導は、系の粘性(ポリマーマトリックスの分子運動)と密接に関係していることが示唆された。BJ/LiTFSa のイオン伝導度は、室温において約 10^{-5} S cm^{-1} であった。

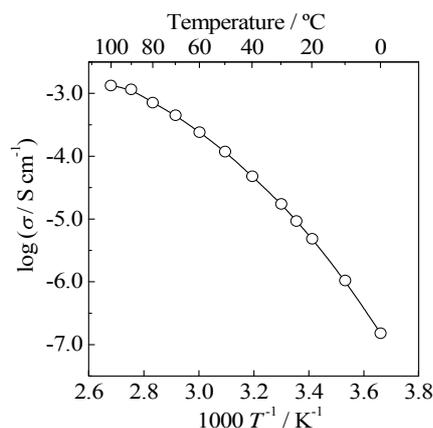


図 5 BJ/LiTFSa 複合体のイオン伝導度のアレニウスプロット

図 6 に BJ/LiTFSa の CV 測定の結果を示す。測定は 60°C 、 10 mV s^{-1} にて行った。 0.3 V 付近と 0.8 V 付近に、それぞれオキサライドの酸化と還元に対応する電流が観測された。サイ

クルの増加に伴い、高電位側にシフトした。0.2 V 付近と 0 V 付近に、Li イオンの還元と酸化に相当する電流が観測され、サイクルの増加に伴い増大した。この結果より、サイクルの増加に伴いリチウムイオンの伝導パスが形成されることが示唆された。BJ はリチウムイオン伝導体として機能することがわかった。

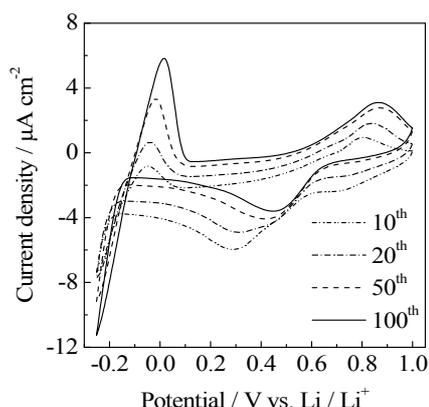


図 6 BJ/LiTFSA 複合体の CV 測定結果

今後、Li イオン電池などデバイス開発に関して意義深い結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

S. Horiuchi, H. Zhu, M. Forsyth, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujita*, "Synthesis and evaluation of a novel pyrrolidinium-based zwitterionic additive with an ether side chain for ionic liquid electrolytes in high-voltage lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, 241, 272-280 (2017).

査読有

DOI:10.1016/j.electacta.2017.04.165

S. Yamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita*, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Effect of a pyrrolidinium zwitterion on charge/discharge cycle properties of Li/LiCoO₂ and graphite/Li cells containing an ionic liquid electrolyte", *J. Power Sources*, 331, 308-314 (2016).

査読有

S. Horiuchi, M. Yoshizawa-Fujita*, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Physicochemical and electrochemical properties of

N-methyl-N-methoxymethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide and its lithium salt composites" *J. Power Sources*, 325, 637-640 (2016).

査読有

DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.06.087

S. Yamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita*, H. Zhu, M. Forsyth, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Improvement of charge/discharge properties of oligoether electrolytes by zwitterions with an attached cyano group for use in lithium-ion secondary batteries", *Electrochim. Acta*, 186, 471-477 (2015).

査読有

DOI:10.1016/j.electacta.2015.11.018

M. Suematsu, M. Yoshizawa-Fujita*, H. Zhu, M. Forsyth, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Effect of zwitterions on electrochemical properties of oligoether-based electrolytes", *Electrochim. Acta*, 175, 209-213 (2015).

査読有

DOI:10.1016/j.electacta.2014.12.067

藤田正博*, 島田健佑, 竹岡裕子, 陸川政弘 "双性イオン部位を有するランダム共重合体の合成と電解質としての評価" 高分子論文集, 72, 624-629 (2015).

査読有

DOI:10.1295/koron.2015-0028

〔学会発表〕(計 10 件)

堀内俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価(VII) - 高電圧下における双性イオンの効果 -、第 7 回イオン液体討論会、2016 年 10 月 25 日、金沢市文化ホール(石川県・金沢市)

堀内俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、ポロキシンを架橋点とする超分子電解質の合成と評価(I) - ジアミン誘導体用いたゲルの作製 -、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日、神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県・横浜市)

招待講演、M. Yoshizawa-Fujita, Improvement of charge/discharge properties of cells with various electrolyte materials by zwitterion additives, 15th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2016 年 8 月 15 日、Uppsala (Sweden)

石井順・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、

ポリバタイン型イオンゲル電解質の合成と評価(I) - オリゴエーテル共重合体のイオン伝導性 -、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年 6 月 9 日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

堀内俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価(VI) - 充放電特性に及ぼす双性イオンの効果 -、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月 29 日、大阪大学吹田キャンパス(大阪府・吹田市)

堀内俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価(V) - 双性イオンの添加効果 -、第 6 回イオン液体討論会、2015 年 10 月 27 日、同志社大学今出川キャンパス(京都府・京都市)

山口征太郎・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオンの合成と電解質としての評価(VII) - グラファイト負極への適用 -、第 6 回イオン液体討論会、2015 年 10 月 26 日、同志社大学今出川キャンパス(京都府・京都市)

山口征太郎・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオンの合成と電解質としての評価(VI) - 有機電解液への添加効果 -、2015 年電気化学会秋季大会、2015 年 9 月 11 日、埼玉工業大学(埼玉県・深谷市)

堀内俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価(IV) - Li 塩の解離状態 -、2015 年電気化学会秋季大会、2015 年 9 月 11 日、埼玉工業大学(埼玉県・深谷市)

招待講演、M.Yoshizawa-Fujita, Development of ionic-liquid derivatives for battery applications, International Conference on Frontiers in Materials Processing Applications, Research & Technology, 2015 年 6 月 14 日、Hyderabad (India)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：超分子複合体の製造方法，超分子複合体及び電解質
発明者：藤田正博，陸川政弘，堀内俊輔
権利者：学校法人 上智学院
種類：特許
番号：特許願 2017-22226 号
出願年月日：平成 29 年 2 月 9 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mls.sophia.ac.jp/~polymer/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 正博(FUJITA, Masahiro)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：50433793